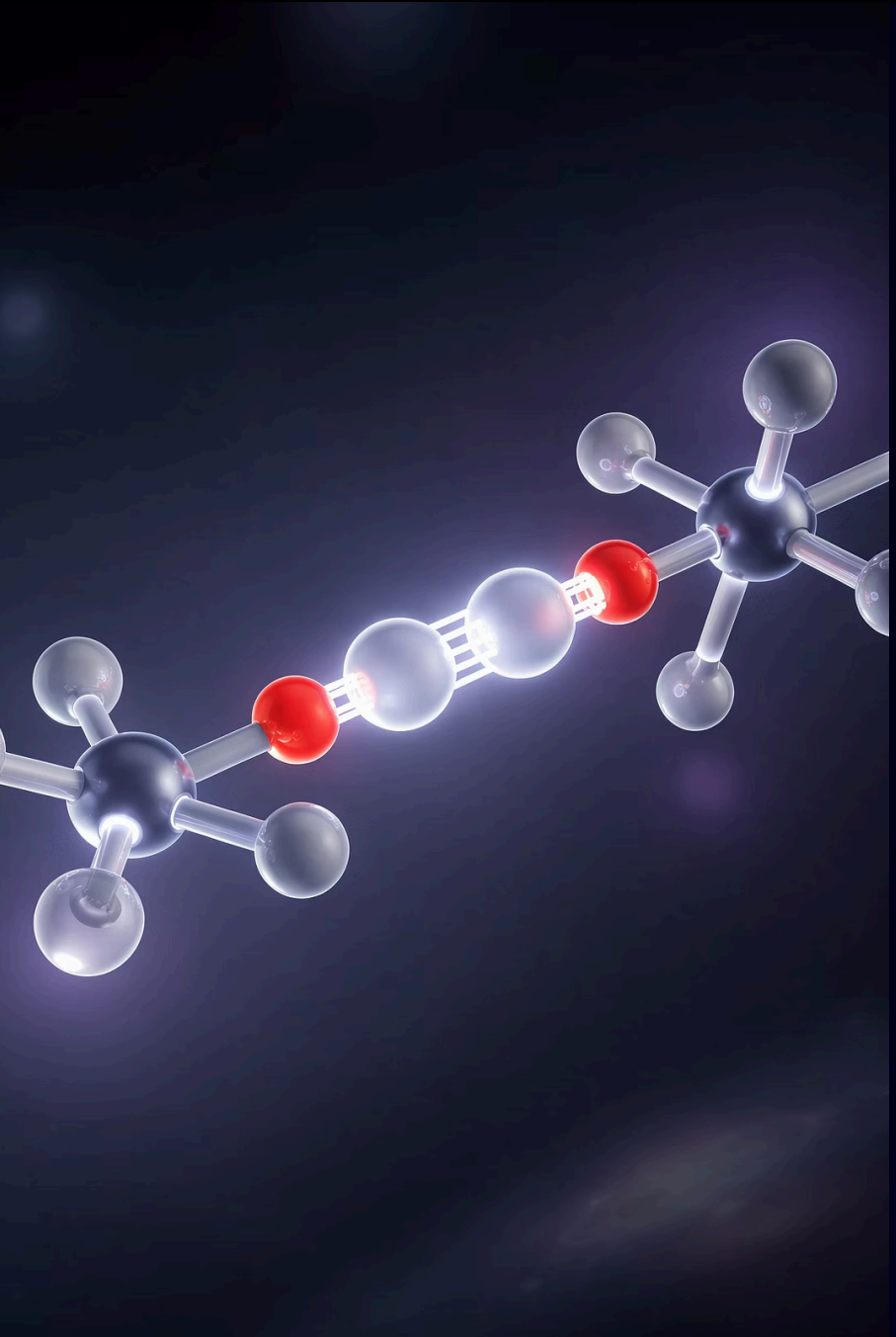
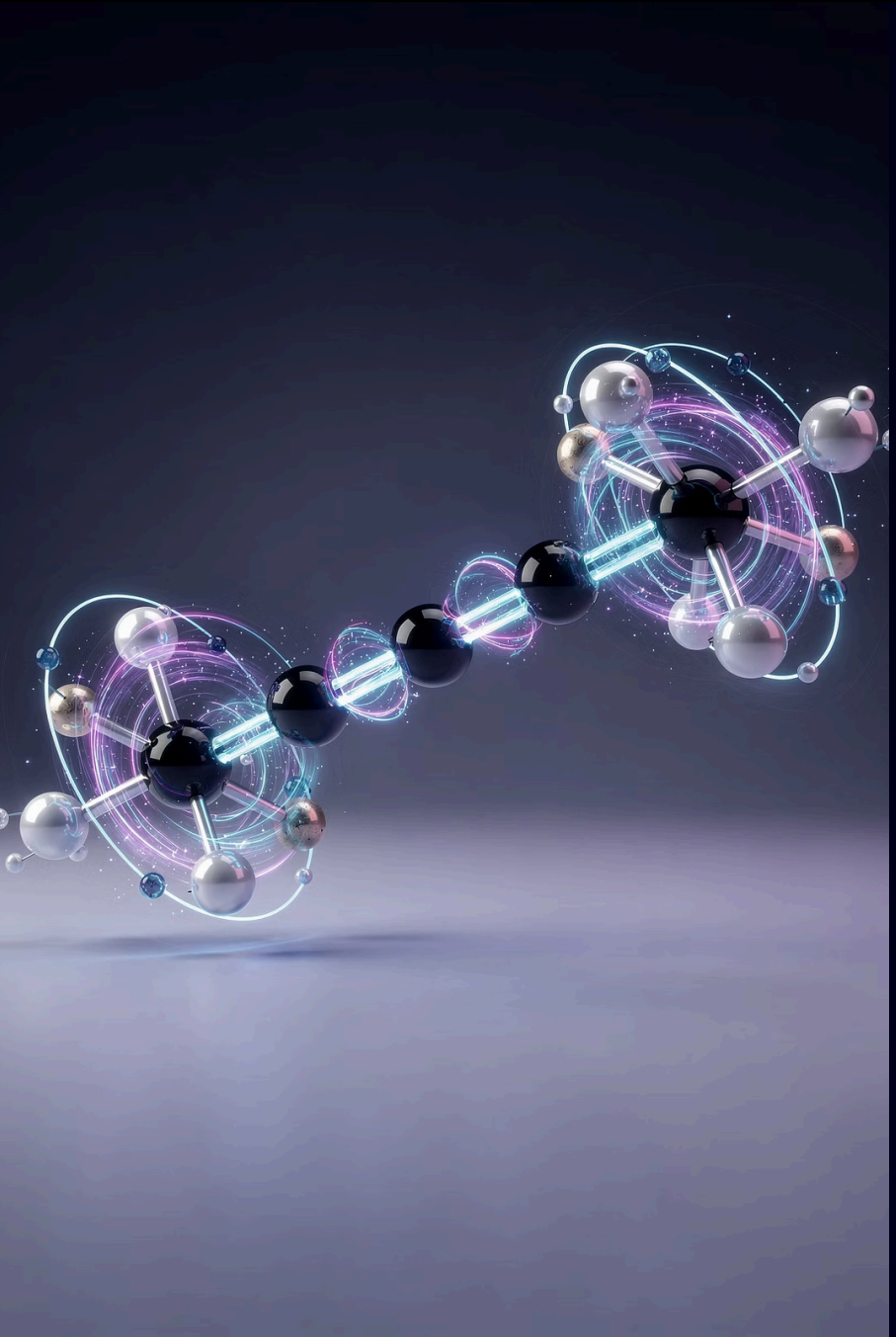


Alkinlerin Kimyası

Ders Sunumu

Teradigma



Karbon Atomunun Üçlü Bağı: Genel Bakış

Alkin Tanımı

Alkinler, karbon-karbon üçlü bağı (C≡C) içeren hidrokarbon sınıfıdır

Enerji Yoğunluğu

Doymamış hidrokarbonların en gergin ve enerji yüklü üyeleridir

Geniş Yelpaze

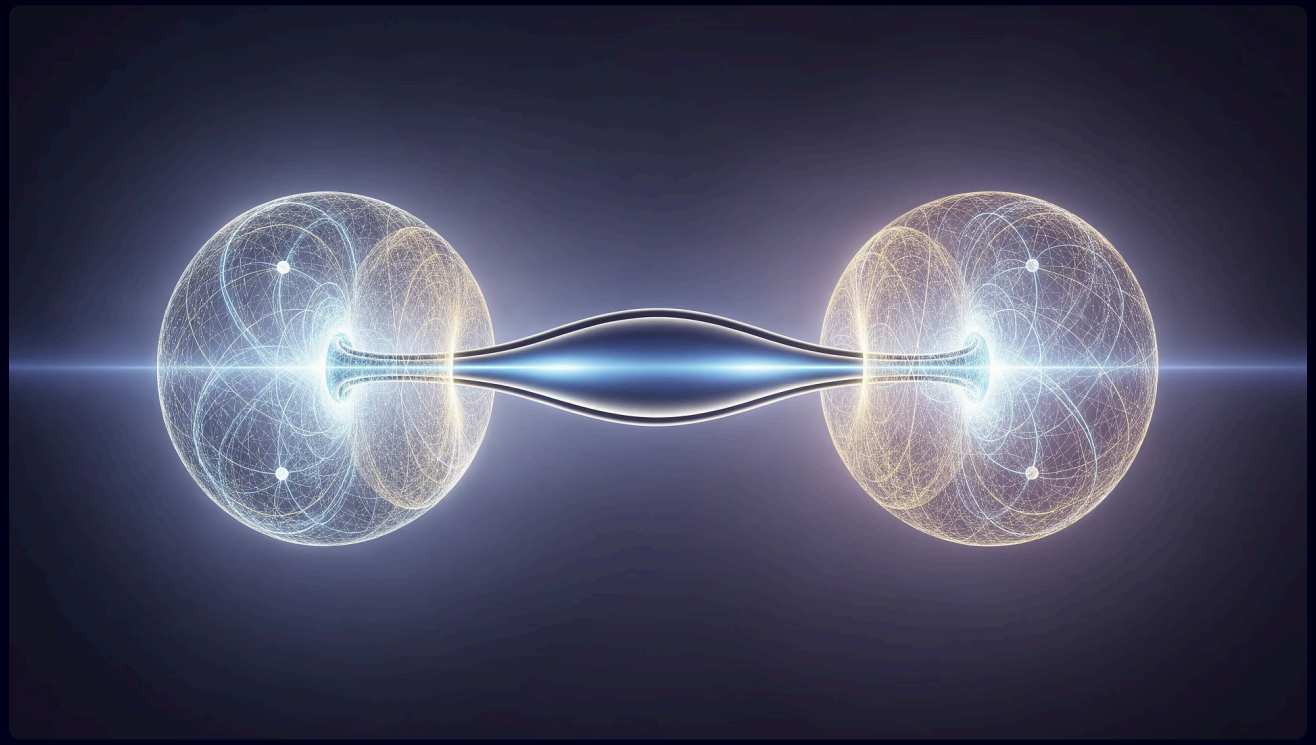
En basit alkin asetilen (etin); karmaşık uçları ilaç molekülleri ve nanoteknolojik malzemelerdir

> **Tefekkür Notu:** Cansız karbon atomları sp hibritleşmesiyle 180 derecelik kusursuz bir sıraya girecek biçimde tasarlanmıştır — hem yaşamın hassas moleküler motorlarına bir dingil, hem en sağlam malzemelere bir omurga olarak.

Hibritleşme: Başlangıç Noktası

Karbon atomunun temel elektron dizilimi: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

Üçlü bağ oluşumu sırasında şu dönüşüm gerçekleştirilir:



sp Hibrit Orbitalleri

Bir 2s ve bir 2p orbitali birleşerek iki adet **sp hibrit orbitaline** dönüştürülür

Saf 2p Orbitalleri

Geriye kalan iki 2p orbitali (py ve pz) hibritleşmeye katılmadan saf halde bırakılır

sp Hibritleşmesinin Üç Sonucu

Doğrusal Geometri

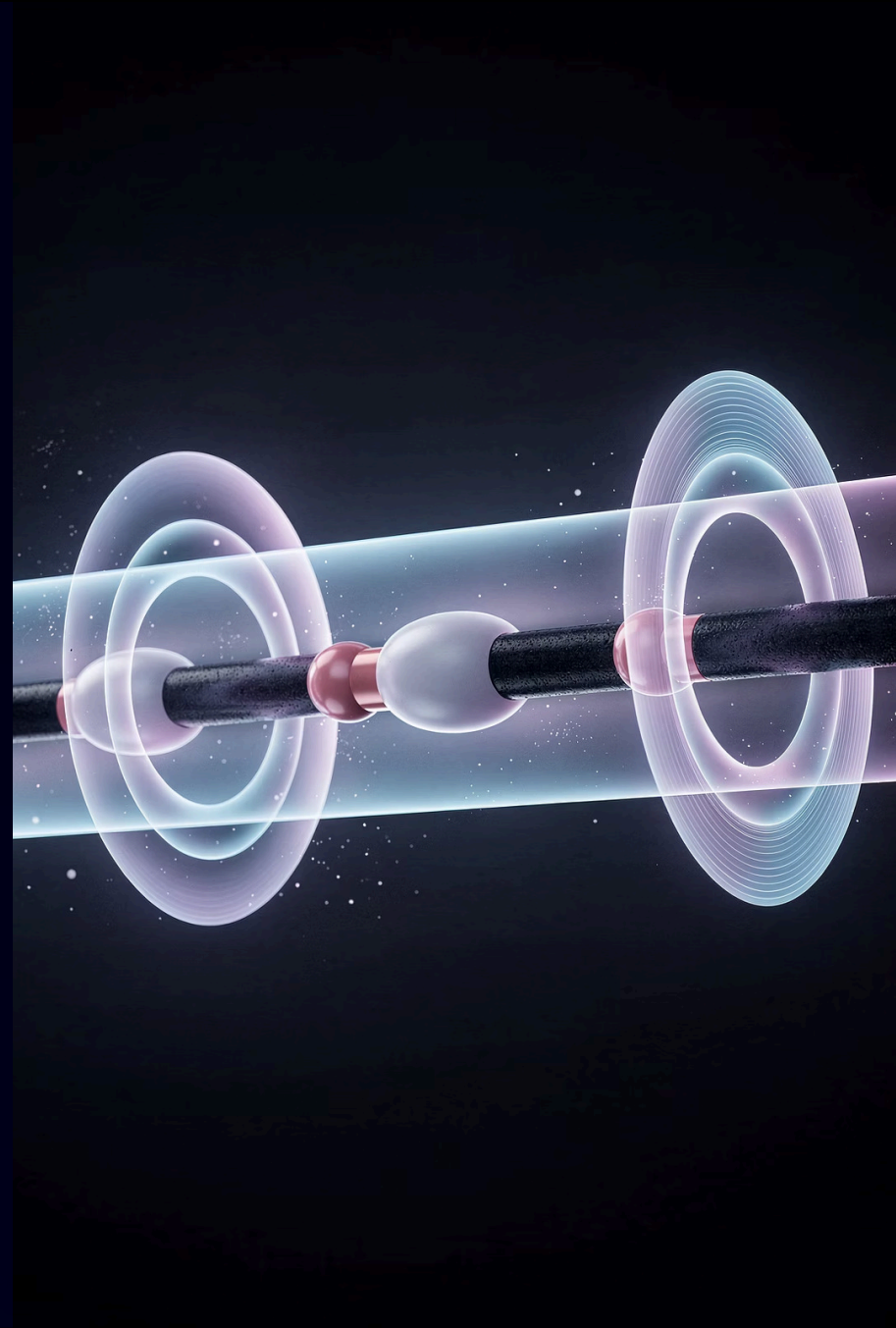
sp orbitalleri 180 derecelik açıyla konumlandırılır; alkin "rijit çubuk" (rigid rod) yapısı sergiler

Bağ Yapısı

Üçlü bağ, bir sigma (σ) ve iki pi (π) bağından oluşur; pi elektron bulutları sigma bağını silindirik simetriyle çevreler

Bağ Uzunluğu ve Enerjisi

C≡C bağ uzunluğu 1.20 Å; alkenin ikili bağından (1.34 Å) ve alkanın tekli bağından (1.54 Å) kısadır; bağ enerjisi yaklaşık 837 kJ/mol



IUPAC İsimlendirme: Temel Kural

Doymuş hidrokarbonlardaki "-an" soneki, üçlü bağ varlığında "-in" (-yne) olarak değiştirilir.

Ana Zincir Seçimi

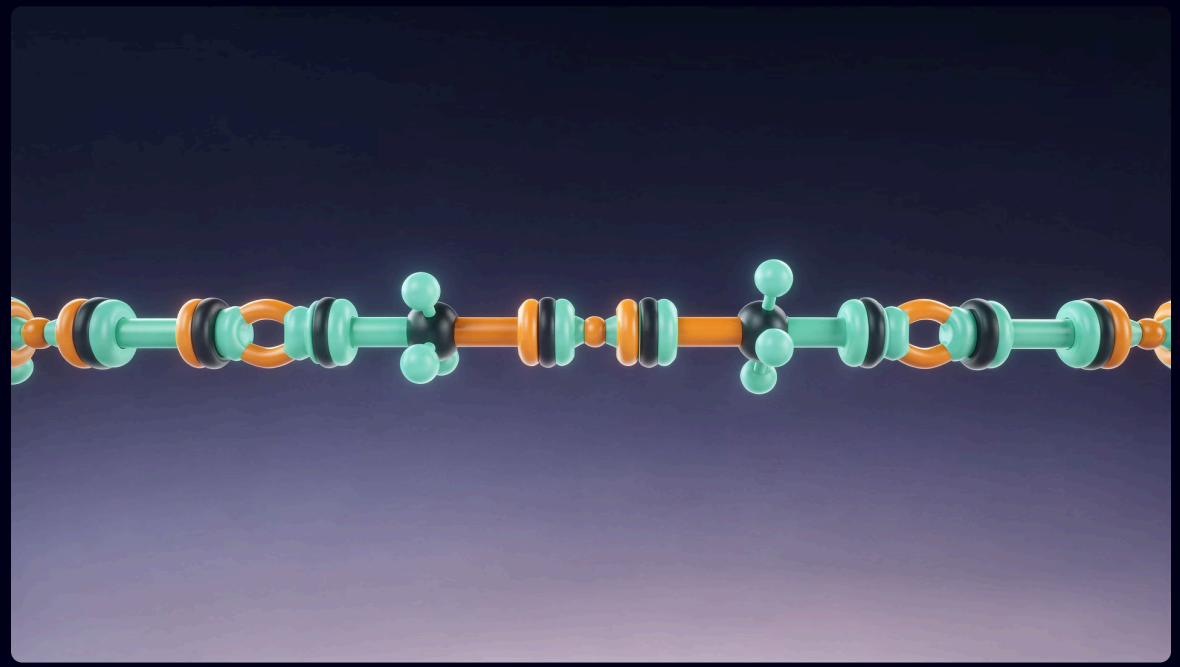
Üçlü bağı içeren en uzun karbon zinciri ana zincir seçilir

Numaralandırma Kuralı

Numaralandırma, üçlü bağın **en küçük numarayı alacağı** uçtan başlatılır

Sınıf	Bağ	Sonek	Genel Formül
Alkan	C-C	-an	CnH2n+2
Alken	C=C	-en	CnH2n
Alkin	C≡C	-in	CnH2n-2

Enyinlerin İsimlendirme Hiyerarşisi



Aynı molekülde hem ikili hem üçlü bağ bulunduğunda:

1 Numaralandırma

Ana zincir, tüm çoklu bağların en küçük numaraları alacağı şekilde numaralandırılır

2 Alfabetik Öncelik

Alken eki (-en) alkin ekinden (-in) önce yazılır; "en"in sonundaki "e" harfi düşürülür (örn. pent-en-in)

3 Eşit Konum Durumu

Her iki uçtan numaralandırmada ikili ve üçlü bağ aynı konuma denk gelirse öncelik alkenlere verilir

Alkinlerin Şaşırtıcı Asitliği

Hidrokarbonlar genel olarak çok zayıf asitlerdir; ancak terminal alkinler (R-C≡C-H) bu kuralın istisnasıdır.

pKa karşılaştırması:

50

Alkan (Etan)

pKa ≈ 50

44

Alken (Eten)

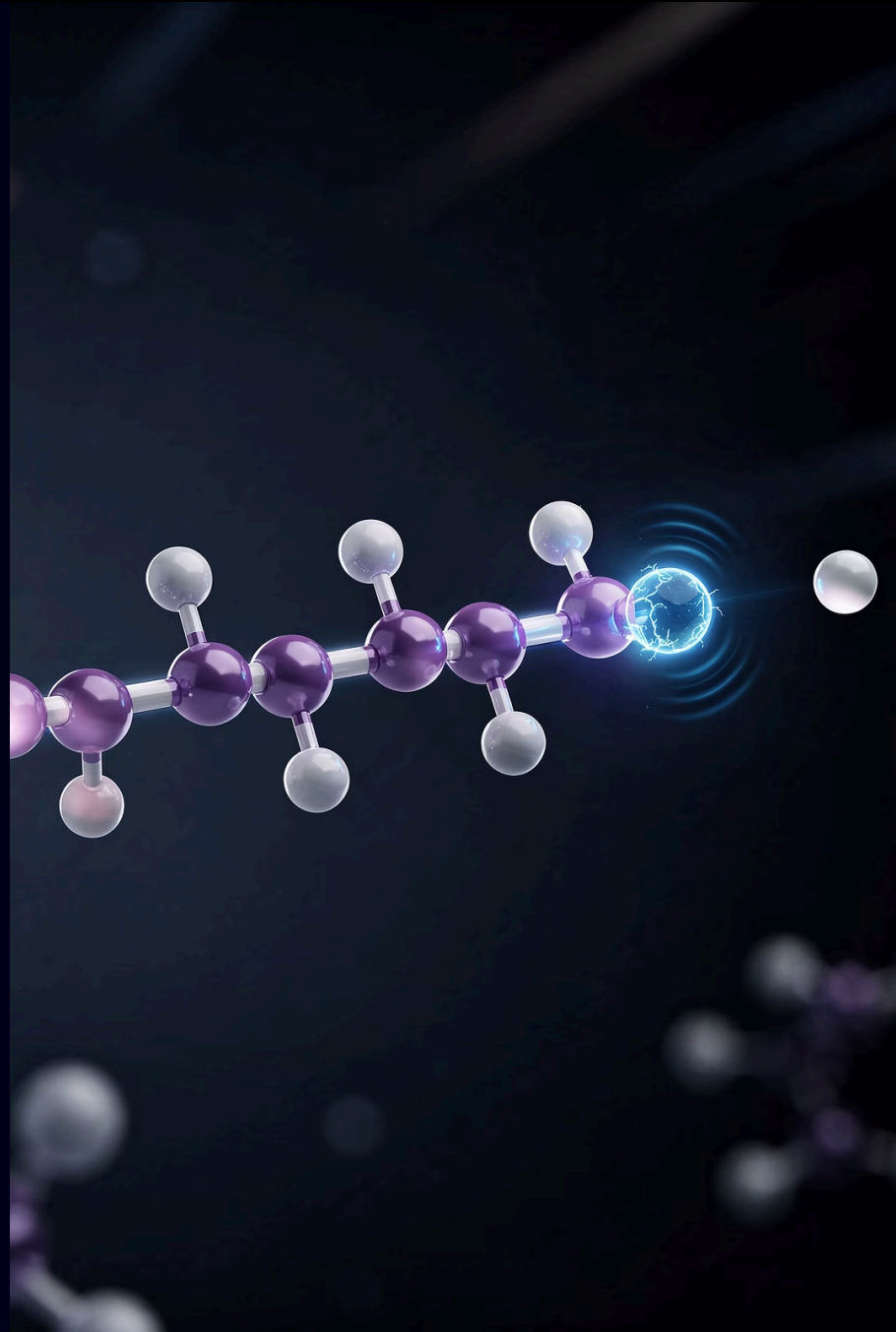
pKa ≈ 44

25

Alkin (Etin)

pKa ≈ 25 — en asidik

Bu fark, terminal alkindeki hidrojenin sodyum amid (NaNH2) gibi uygun bir bazla koparılabilmesi anlamına gelir; alkan veya alkenlerdeki hidrojenler bu koşullarda koparılamaz.



Asitliğin Kuantum Mekaniksel Kökeni: s-Karakteri

Hibrit orbitaldeki s-karakteri, elektronların çekirdeğe yakınlığını belirler:

sp^3 (Alkan)

%25 s-karakteri

sp^2 (Alken)

%33 s-karakteri

sp (Alkin)

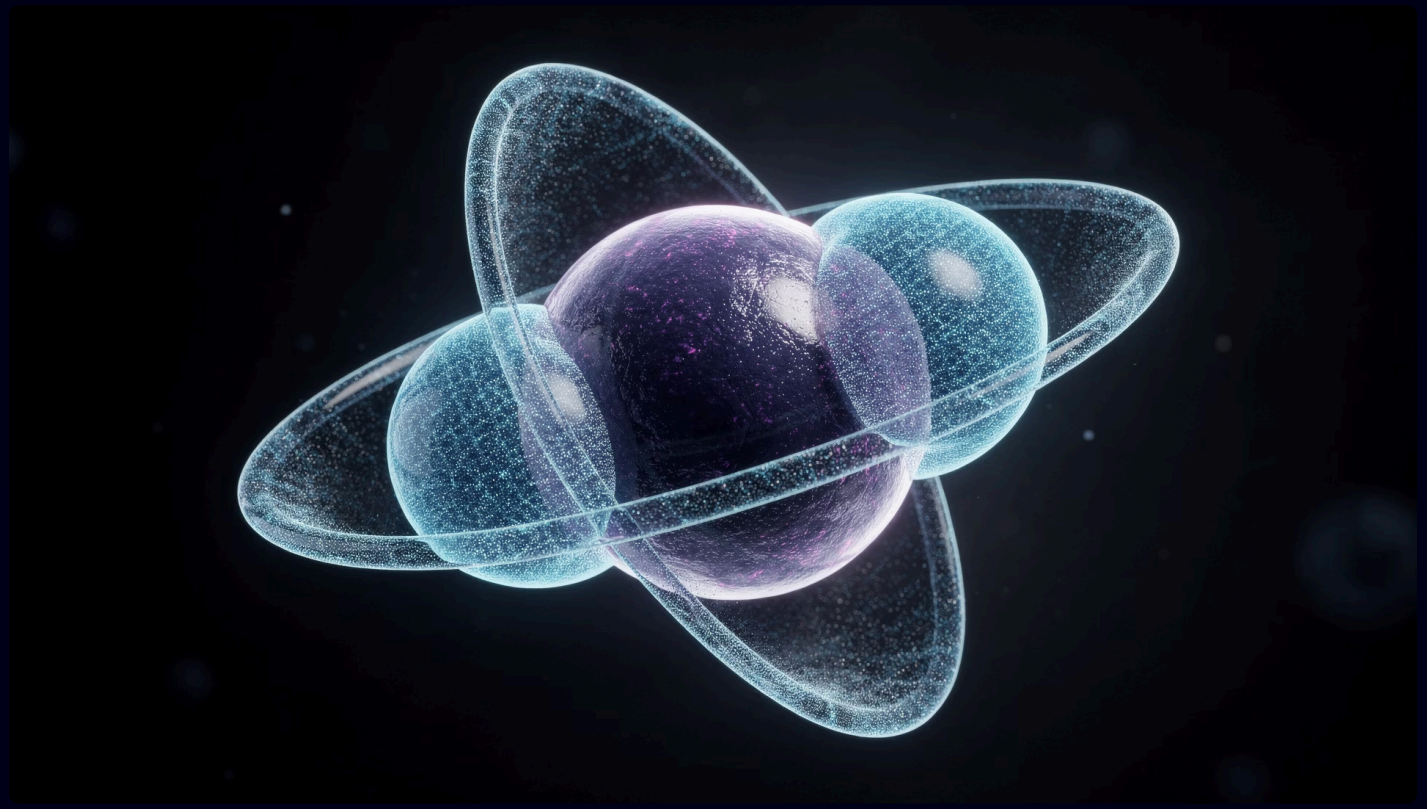
%50 s-karakteri

s orbitalleri çekirdeğe p orbitallerinden daha fazla nüfuz eder (penetrasyon etkisi). Alkinlerdeki sp karbonu, bağ elektronlarını kendine daha güçlü çeker ve C-H bağını daha polar hale getirir.

Asetilid Anyonunun Kararlılığı

Proton Ayrılması

Proton (H+) ayrıldığında geride kalan asetilid anyonu (R-C≡C:-) yüksek kararlılık gösterir:



sp Orbitalinde Elektron Çifti

Ortaklanmamış elektron çifti, **%50 s-karakterli sp orbitalinde** barındırılır

Negatif Yük Dengesi

Bu orbitaldeki elektronlar çekirdeğe yakın tutulduğundan negatif yük etkili biçimde dengelenir

Kararlılık ve Asitlik

Kararlı konjugat baz → daha asidik bağ: asitlik ve kararlılık birbirini doğrular

İlaç Tasarımında Geometrik Kilit: Efavirenz

HIV tedavisinde kullanılan Efavirenz'deki siklopropil-asetilen grubu, "ters transkriptaz" enzimine bağlanmayı sağlar.

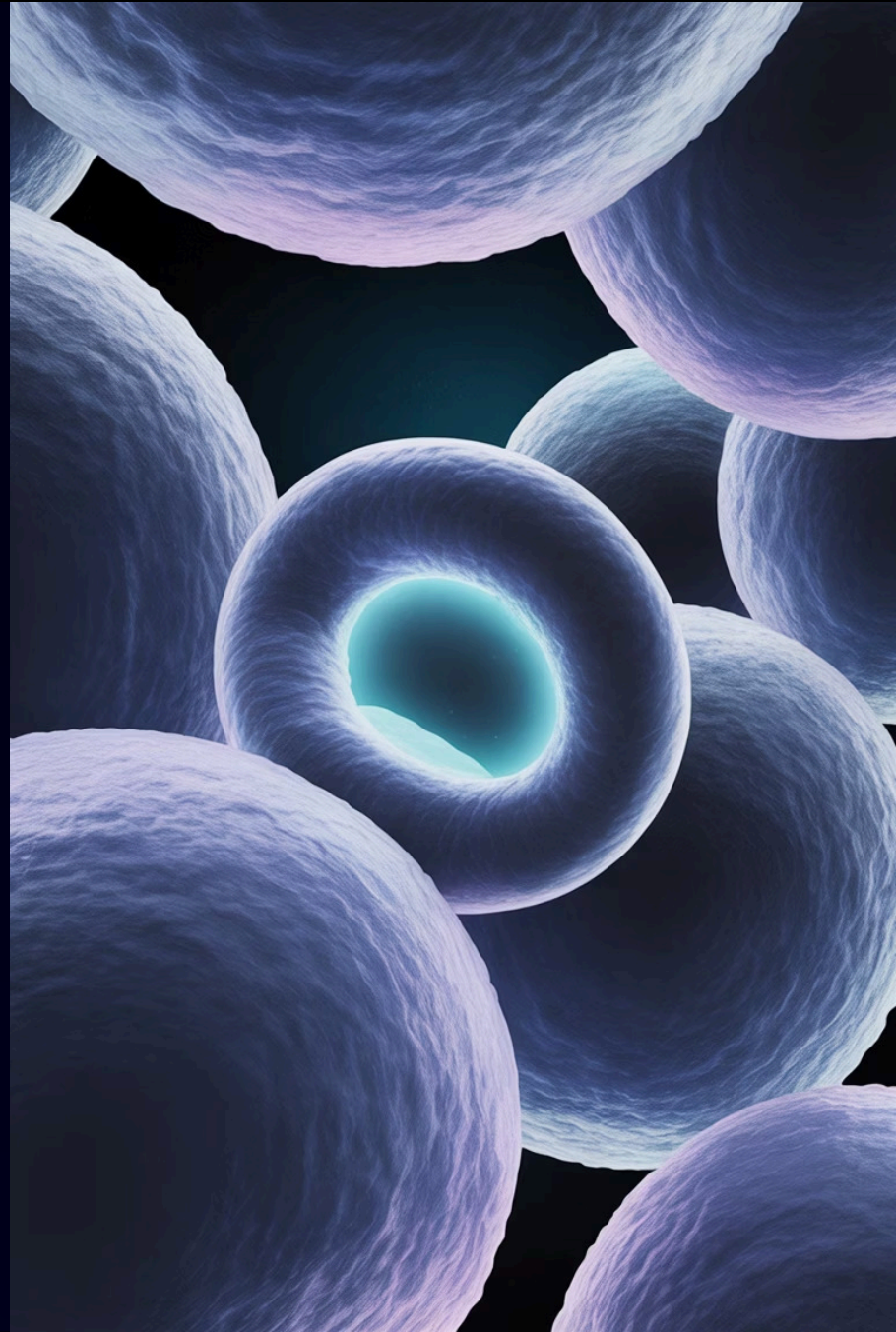
Rijit Mesafe Tutucu

Alkinin **rijit ve doğrusal** yapısı, molekülü enzimin aktif bölgesindeki hidrofobik cebe tam oturtacak mesafe tutucu (spacer) işlevi görür

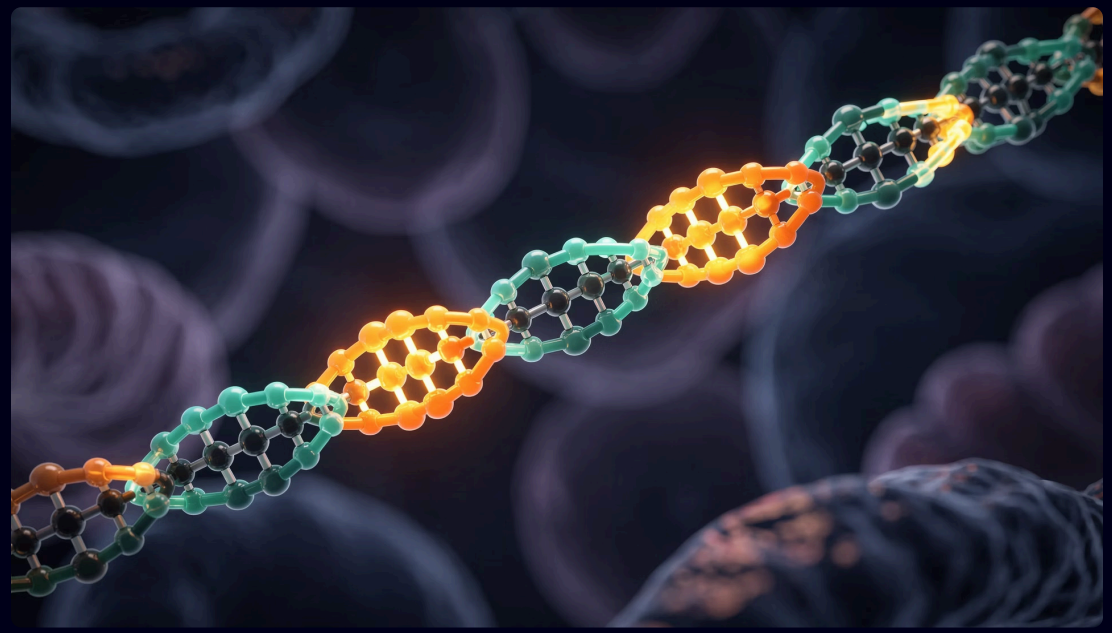
Metabolik Kararlılık

Alkin grubu metabolik kararlılık sağlayarak ilacın vücutta erken parçalanmasını önler ve etki süresini uzatır

> 180 derecelik bağ açısında tasarlanmış atomik bir geometri, makro düzeyde bir hastalığın tedavisine dönüştürülmüştür.



Bakterilerin Kimyasal Silahları: Poliinler



Burkholderia ve Pseudomonas türü bakteriler, ardışık üçlü bağlar içeren poliin bileşikleri üretir.

Caryoynencin ve Protegencin

Dört ardışık üçlü bağ (tetrayne) içerir; antibiyotik ve antifungal etki gösterir

Pro Gen Kümesi

Bu moleküllerin güvenli sentezi, **pro gen kümesi** tarafından kodlanan özel enzimlerle gerçekleştirilir

Enzimatik Süreç

Fatty acyl-ACP ligase hammaddeleri birleştirirken desatürazlar hidrojenleri sökerek üçlü bağları oluşturur

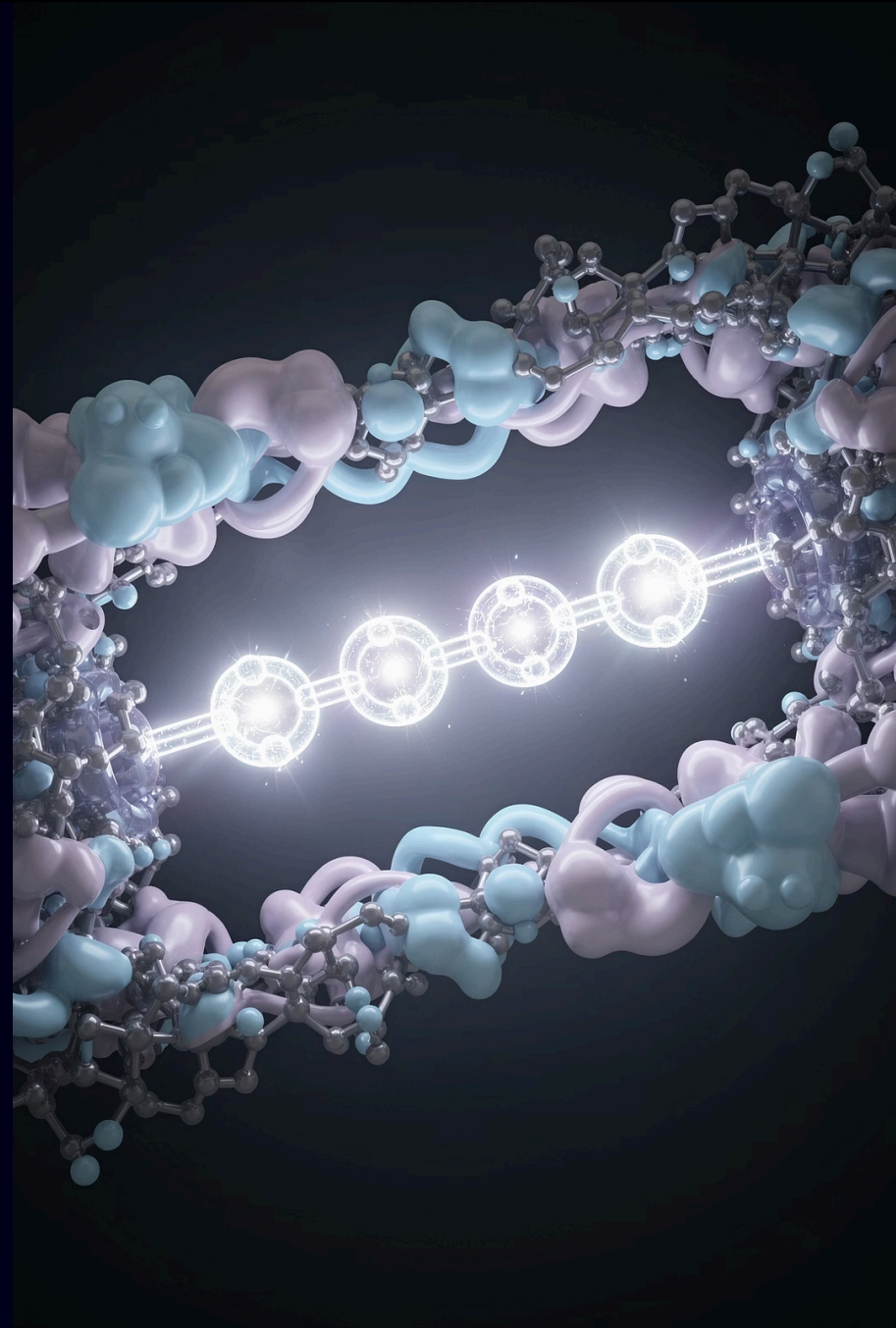
Poliin Sentezindeki Tasarım Sorusu

⚠ Caryoynencin'deki dört ardışık üçlü bağ, normal koşullarda molekülü kararsız ve patlayıcı hale getirir.

İnsanoğlu bu yapıları laboratuvarda sentezlemekte patlama riski ve kararsızlık nedeniyle büyük zorluklar yaşar

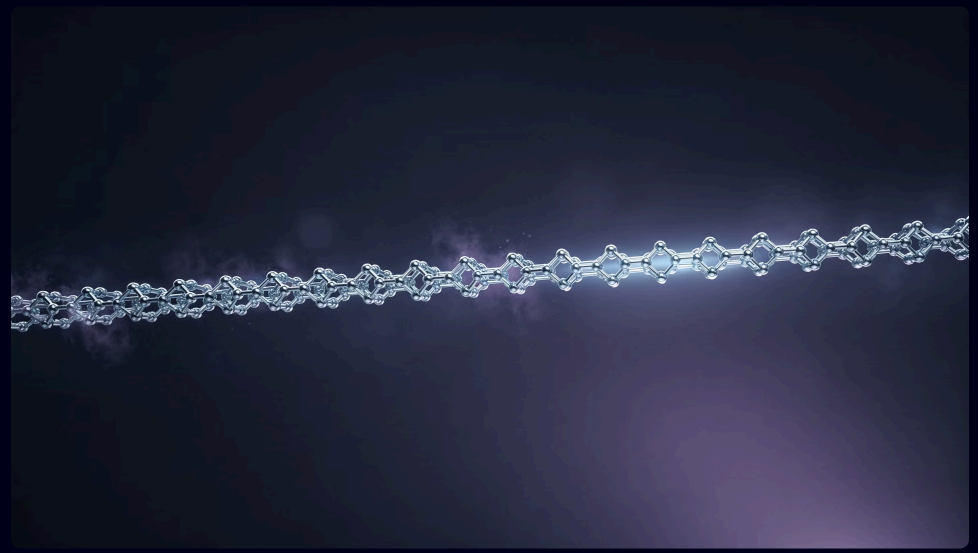
✓ Aynı işlem, mikroskobik bakterilerde pro gen kümesindeki genler (proA, proB, proF) sayesinde soğukkanlılıkla ve hassasiyetle yürütülür

Bu bilgi sisteme yerleştirilmiş bir ilmin yansımasıdır; enzimler karbonları "patlatmadan dizmeyi" kendiliğinden bilemiyor.



Malzemenin Zirvesi: Karbin

Karbin, ardışık üçlü bağlardan oluşan (...-C≡C-C≡C-...) tek boyutlu karbon zinciridir; karbonun elmas, grafit ve fullerenlerden sonraki allotropu olduğu düşünülmektedir.



Mekanik Dayanıklılık

Young modülü yaklaşık 32.7 TPa — grafenin (≈1 TPa) yaklaşık 30 katı

Ayarlanabilir İletkenlik

Zincir %10 gerildiğinde band aralığı 3.2 eV'den 4.4 eV'ye yükselir

Manyetik Yarı İletken

90 derece büküldüğünde bu özelliği gösterir; nano-elektronik cihazlar için eşsiz aday

Biyoortogonal Kimya: Klik Reaksiyonları

Canlı sistemlerde hücrenin doğal işleyişini bozmadan belirli molekülleri hedefleyen reaksiyonlara "biyoortogonal reaksiyon" denir.

01

Gerginlik Birikimi

Normal alkin bağ açısı 180 derece; siklooktin halkasına hapsedilince ≈160 dereceye bükülerek yaklaşık **18 kcal/mol** gerginlik enerjisi biriktirilir

02

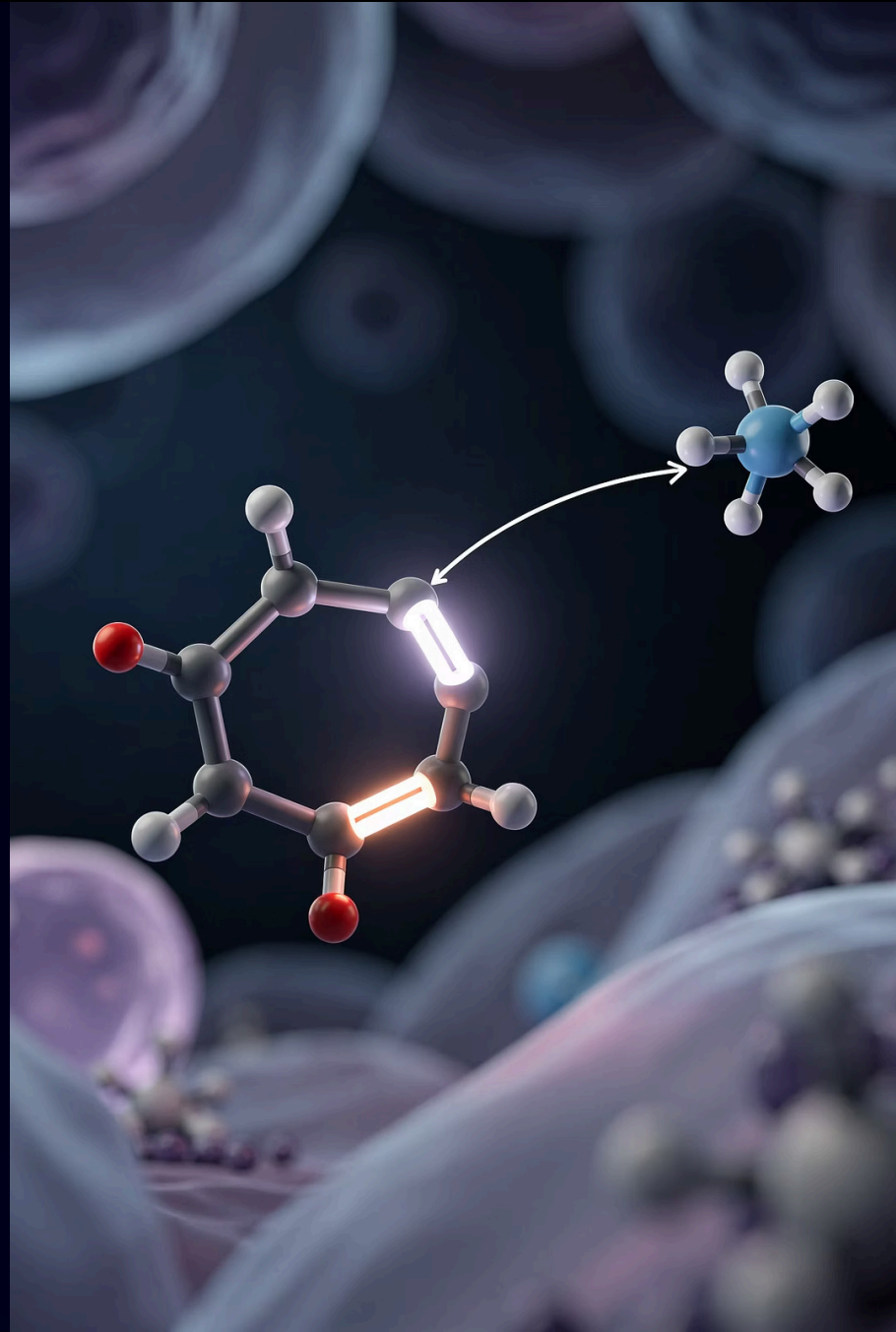
SPAAC Reaksiyonu

Bu gerginlik, alkin grubunun bakır katalizörüne ihtiyaç duymadan azid grubuyla hızlı ve seçici birleşmesini sağlar

03

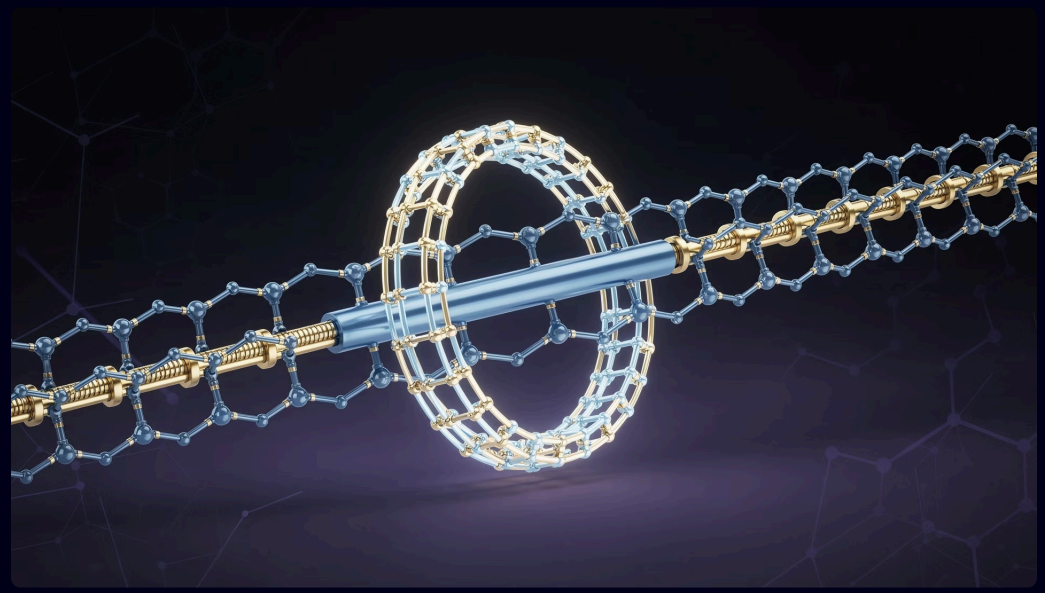
Canlı Sistemlerde İzleme

Canlı farelerdeki tümörler ve belirli proteinler bu yöntemle florasan boyalarla izlenebilir



Nobel Ödüllü Moleküler Makinelerde Alkinler

2016 Nobel Kimya Ödülü, Sauvage, Stoddart ve Feringa'ya moleküler makinelerin tasarımı ve sentezi alanında verilmiştir.



Aks Görevi

Alkinin rijit ve doğrusal yapısı, moleküler halkaların üzerinde serbestçe hareket ettiği kusursuz bir dingil işlevi görür

Stoper Görevi

Alkin zincirinin uçlarına takılan büyük gruplar, halkanın akstan çıkmasını engeller

Omurga Rolü

Stoddart'ın moleküler asansörlerinde ve Feringa'nın tek yönlü dönen motorlarında alkin bağları yapının rijitliğini koruyan omurgalar olarak kullanılmıştır

Kör Atomlarda Akıllı Geometri: Tefekkür

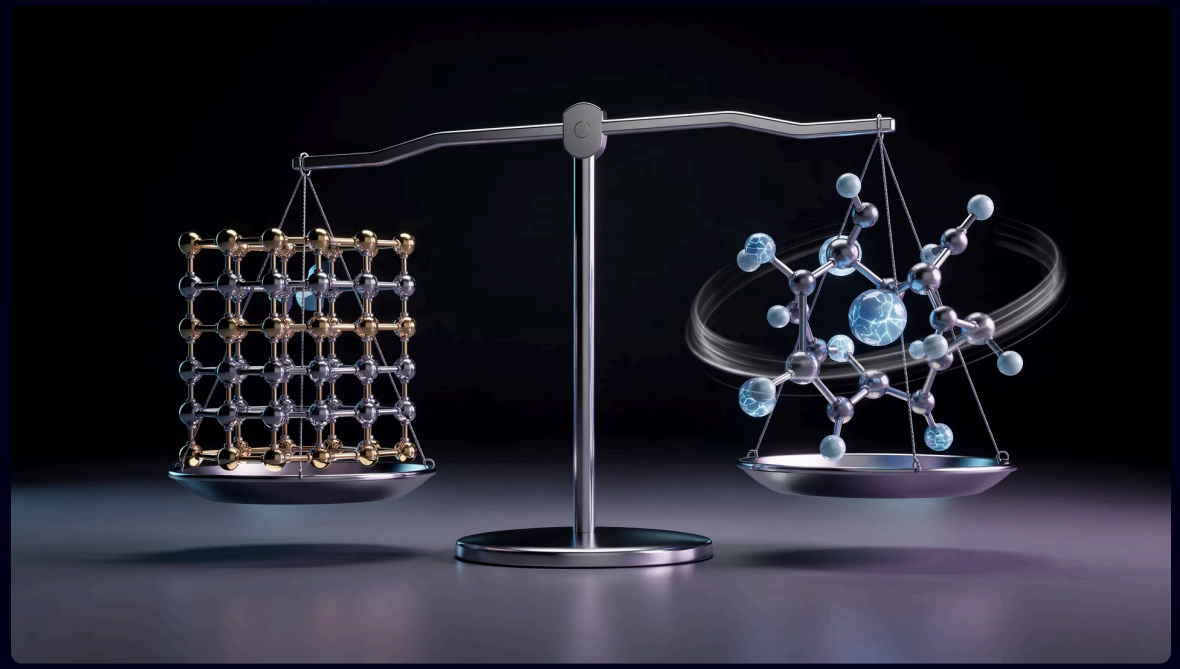
Karbon atomları sp hibritleşmesiyle 180 derecelik açı oluştururlar; bu açı kendi iradeleriyle seçilmez, baştan kodlanmıştır.

175 veya 182 derece olsaydı: moleküler makine halkaları aksta sıkışır, Efavirenz enzime oturamaz, karbin yük taşıyamazdı

Bu "geometrik zorunluluk", atomların makro dünyada (ilaçlarda, malzemelerde, yaşamda) üstlenecekleri görevlere uygun, atomik düzeyde hassas biçimde tasarlandığını gösterir

Hassas Ayar: pKa = 25'in Anlamı

Alkinlerin asitlik sabiti pKa ≈ 25, kimyasal sentez ve yaşam için kritik bir denge noktasıdır.



pKa Çok Düşük Olsaydı (örn. 15)

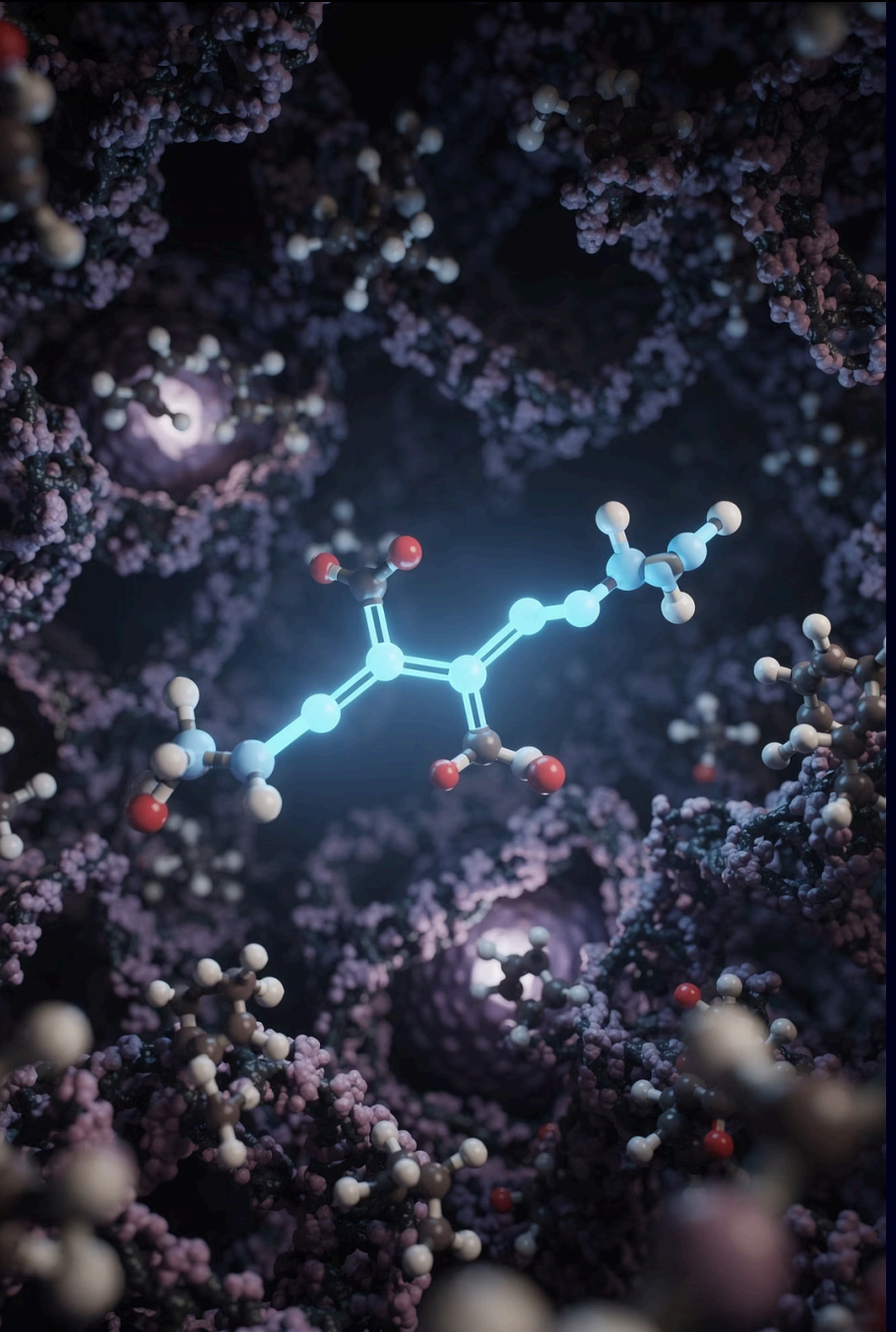
Alkinler vücuttaki suyla hemen tepkimeye girer, kararlı bir yapı taşı olarak var olamazdı

pKa Çok Yüksek Olsaydı (örn. 50)

Alkinleri aktive edip yeni ilaç ve malzeme türetmek imkansız olurdu

pKa = 25: Uyuyan Dev

Hücre içinde kararlı, doğru anahtar (uygun baz) kullanıldığında muazzam reaktiviteyle yeni bağlar kurar



Klik Reaksiyonunda Seçicilik: Bir Tasarım Kanıtı

Milyarlarca farklı molekülün yüzdüğü hücre sıvısında bırakılan bir alkin grubu, trilyonlarca potansiyel reaktif gruba dokunmadan yalnızca kendisi için tasarlanmış azid grubunu bulur.

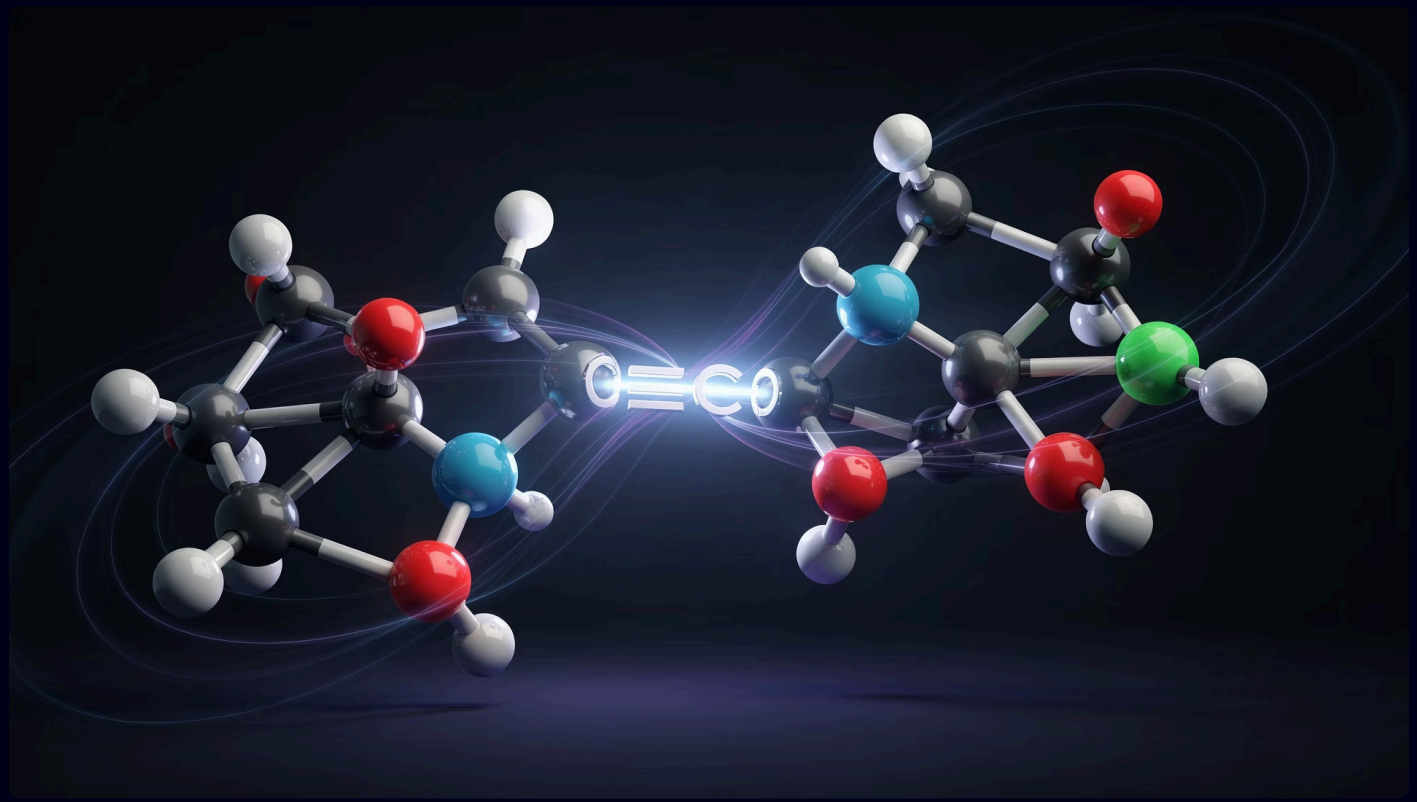
Elektronik Tanınma Kabiliyeti

Bu seçicilik, alkinlerin elektronik yapısına (orbitallerine) yerleştirilmiş bir tanınma kabiliyetidir

Kanunun Moleküler Göstergesi

Maddenin kör tesadüflerle değil, şaşmaz bir kanunla hareket ettiğinin moleküler göstergesidir

Hammadde ve Sanat Ayrımı: Genel Sentez



Alkin formunda dizilen karbon atomları, kömürde olmayan mukavemeti, grafitte olmayan iletkenliği ve ham maddede bulunmayan virüs durdurma özelliğini kazanır.

> Alkin molekülündeki kısacık üçlü bağ, maddenin nasıl bir düzen, ölçü ve gaye ile tasarlandığını gösteren parlak bir aynadır.

Sanat Boyada Değildir

Sanat, boyada değil; boyanın tuvale sürülüş biçimindedir

Geometriden Doğan Özellikler

Alkinlerin özellikleri karbon atomunun kendisinden değil, atomların tabi olduğu kanunlar çerçevesinde belirli bir geometride **dizilmelerinden** kaynaklanır